

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b> <b>A61K</b>	<b>A2</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 00/42971</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 27 juillet 2000 (27.07.00)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR00/00142 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 21 janvier 2000 (21.01.00) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 99/00640 21 janvier 1999 (21.01.99) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> VIDAL, Laurent [FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris (FR). SAUNIER, Jean-Baptiste [FR/FR]; 19, rue Brézin, F-75014 Paris (FR). <b>(74) Mandataire:</b> GOULARD, Sophie; L'OREAL - DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.</i>
<b>(54) Title:</b> NOVEL CATIONIC 2-SULPHONYLAMINOPHENOLS, THEIR USE AS COUPLERS FOR OXIDATION DYEING, COMPOSITIONS CONTAINING THEM AND DYEING METHODS <b>(54) Titre:</b> NOUVEAUX 2-SULFONYLAMINOPHENOLS CATIONIQUES, LEUR UTILISATION A TITRE DE COUPLEUR POUR LA TEINTURE D'OXYDATION, COMPOSITIONS LES COMPRENANT, ET PROCEDES DE TEINTURE <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns novel cationic 2-sulphonylaminophenols of formula (I) comprising at least a cationic group Z of formula (II), their use as coupler for oxidation dyeing of keratin fibres and in particular human keratin fibres such as hair, dyeing compositions containing them combined with at least an oxidation base, and oxidation dyeing methods using them.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>L'invention a pour objet de nouveaux 2-sulfonylaminophénols cationiques de formule (I) comportant au moins un groupement cationique Z de formule (II), leur utilisation à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, les compositions de teinture d'oxydation les contenant en association avec au moins une base d'oxydation, et les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brsil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**NOUVEAUX 2-SULFONYLAMINOPHENOLS CATIONIQUES, LEUR  
UTILISATION A TITRE DE COUPLEUR POUR LA TEINTURE D'OXYDATION,  
COMPOSITIONS LES COMPRENANT, ET PROCEDES DE TEINTURE**

5 L'invention a pour objet de nouveaux 2-sulfonylaminophénols cationiques de formule (I) comportant au moins un groupement cationique Z de formule (II), leur utilisation à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, les compositions de teinture d'oxydation les contenant en association  
10 avec au moins une base d'oxydation, et les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de  
15 colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent  
20 donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de  
25 coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des  
30 coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents  
5 extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts  
10 de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

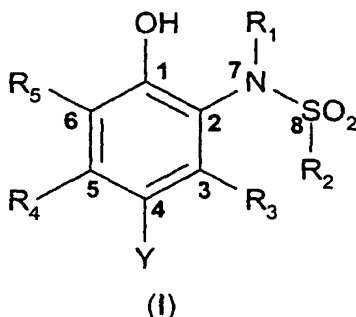
Pour obtenir des nuances rouges, on utilise généralement , seul ou en mélange  
15 avec d'autres bases, et en association avec des coupleurs appropriés, du 4-aminophénol, et pour obtenir des nuances bleues, on fait habituellement appel à des paraphénylènediamines. L'utilisation de coupleurs dérivés de métaphénylènediamines, en association avec des dérivés de paraphénylènediamines, conduit habituellement à des nuances bleues de  
20 solidité généralement médiocre.

Or la demanderesse vient maintenant de découvrir , de façon totalement inattendue et surprenante, que nouveaux 2-sulfonylaminophénols de formule (I) définie ci-après comportant au moins un groupement cationique Z de formule  
25 (II) définie ci-après, non seulement conviennent pour une utilisation comme coupleur, mais en outre qu'ils permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans une large palette de couleurs, et présentant d'excellentes propriétés de résistances aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques.

30

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet de nouveaux 2-sulfonylaminophénols de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

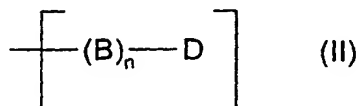
- $R_1$  représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical  $R_1$  ne comportant pas de liaisons peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso;
- $R_2$  représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou

plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $\text{SO}_2$ , et dont les atomes carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne  
5 comportant pas de liaisons peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso ;

•  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications  
10 pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou  
15 par un groupement  $\text{SO}_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaisons peroxydes ni de radicaux diazo, nitro et nitroso ; et étant entendu que  $\text{R}_5$  ne peut représenter un radical hydroxyle, thio ou amino ; et étant entendu que les  
20 radicaux  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  ne peuvent être reliés au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison  $-\text{NH}-\text{NH}-$  ;

• Y représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement  $-\text{OR}_6$ ,  $-\text{SR}_6$  ou  $-\text{NH}-\text{SO}_2\text{R}_6$  dans lesquels  $\text{R}_6$  représente un radical alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_6$ ,  
25 linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 6 chaînons), éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe : halogène, hydroxy, alcoxy en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ , amino, aminoalkyl en  $\text{C}_1-\text{C}_4$  ; un radical phényle, éventuellement substitué par un ou deux radicaux choisis dans le groupe alkyl en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ ,  
30 trifluorométhyle, carboxy, alcoxycarbonyle en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ , halogène, hydroxy, alcoxy en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ , amino, aminoalkyl en  $\text{C}_1-\text{C}_4$  ; un radical benzyle ;

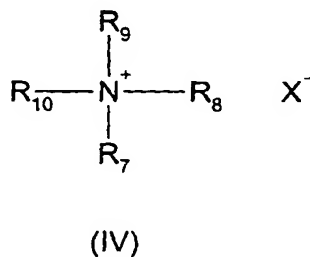
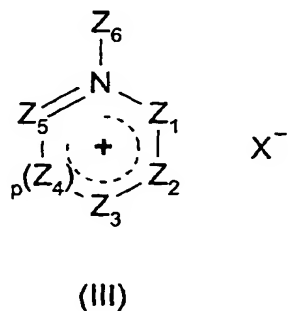
Z représente un groupement cationique représenté par la formule (II) suivante:



5 dans laquelle :

- B représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un radical SO<sub>2</sub> ; et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou par un ou plusieurs groupements Z ; à l'exclusion des liaisons peroxyde et des radicaux diazo, nitro et nitroso ;

- D est choisi parmi les groupements de formules (III) et (IV) suivantes :



dans lesquelles :

- le radical B est relié au groupement D par l'un quelconque des atomes du radical D ;

- n et p peuvent, indépendamment l'un de l'autre, prendre la valeur 0 ou 1.

5

- lorsque  $n=0$ , alors le groupement (IV) peut être relié au composé de formule (I) directement par l'azote de l'ammonium quaternaire, à la place du radical  $R_{10}$ .

10

-  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ , et  $Z_4$ , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'oxygène ; un atome de soufre ; un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical  $R_{11}$  ; un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{11}$ , identiques ou différents ;

15

-  $Z_5$  représente un atome d'azote ; un atome de carbone substitué ou non substitué par un radical  $R_{11}$  ;

-  $Z_6$  peut prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessous pour le radical  $R_{11}$  ; étant entendu que  $Z_6$  est différent d'un atome d'hydrogène ;

20

les radicaux  $Z_1$  ou  $Z_5$  peuvent, en outre, former avec  $Z_6$  un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{11}$  identiques ou différents ;

25

-  $R_{11}$  représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical comportant de 1 à 10 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles pouvant alors éventuellement conduire à des groupes aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre,

30



ou par un groupe  $\text{SO}_2$ , et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaisons peroxydes ni de radicaux diazo, nitro et nitroso ;

5

deux des radicaux adjacents  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$  et  $Z_5$  peuvent en outre former un cycle comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par :

- un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{11}$  identiques ou différents,
  - un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical  $R_{11}$  ;
  - un atome d'oxygène ;
  - un atome de soufre ;
- 15 -  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ , et  $R_{10}$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour le radical  $R_{11}$  ;

les radicaux  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$  peuvent également former, deux à deux avec l'atome d'azote quaternaire auquel ils sont rattachés, un ou plusieurs cycles saturés comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant

20

- indépendamment représenté par :
- un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{11}$  identiques ou différents,
  - un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical  $R_{11}$  ;
  - un atome d'oxygène ;
  - un atome de soufre ;

25

- $X^-$  représente un anion organique ou minéral et est de préférence choisi dans le groupe constitué par un groupement halogénure tel que chlorure, bromure, fluorure, iodure ; un hydroxyde ; un sulfate ; un hydrogènesulfate ; un alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfate tel que par exemple un

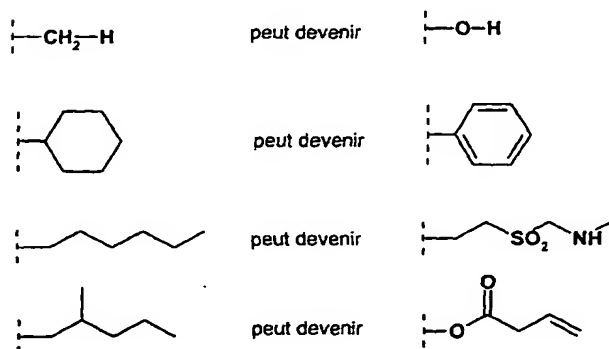
30

méthylsulfate ou un éthylsulfate; un acétate ; un tartrate ; un oxalate ; un alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonate tel que méthylsulfonate ; un arylsulfonate substitué ou non substitué par un radical alkyl en  $C_1$ - $C_4$  tel que 4-toluylsulfonate ;

- 5 étant entendu qu'au moins un des groupements  $R_1$  à  $R_5$  représente un groupement Z.

Comme indiqué précédemment, la composition de teinture d'oxydation contenant le ou les composés de formule (I) conforme à l'invention permet  
 10 d'obtenir des colorations puissantes dans des nuances allant du rouge au bleu et présentant de plus une ténacité remarquable aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques. Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière, des intempéries, des lavages, de  
 15 l'ondulation permanente et de la transpiration.

Selon l'invention, lorsque qu'il est indiqué que un ou plusieurs des atomes de carbone du ou des radicaux  $R_1$  à  $R_8$  peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et/ou que lesdits  
 20 radicaux  $R_1$  à  $R_8$  peuvent contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, cela signifie que l'on peut, à titre d'exemple, faire les transformations suivantes :



Selon l'invention, R<sub>1</sub> désigne de préférence un atome d'hydrogène, un radical Z ; un groupement A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> ou A<sub>5</sub>, tels que définis ci-après,

Selon l'invention, on entend par groupement A<sub>1</sub> un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,  
5 linéaire ou ramifié, pouvant porter une ou deux doubles liaisons ou une triple  
liaison, être substitué ou non substitué par un groupement choisi parmi un  
groupement A<sub>2</sub>, un groupement A<sub>4</sub>, un groupement A<sub>5</sub>, être substitué ou non  
substitué par un ou deux groupements, identiques ou différents, choisis parmi  
10 les groupements N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)amino, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)amino,  
alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), oxo, alcoxycarbonyle, acyloxy, amide, acylamino, uréyle, sulfoxy,  
sulfonyle, sulfonamido, sulfonylamino, bromo, cyano, carboxy, et être substitué  
ou non substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, fluoro ou chloro.

On entend par groupement A<sub>2</sub>, un groupement aromatique de type phényle ou  
15 naphthyle, pouvant être substitué ou non substitué par un à trois groupements,  
identiques ou différents, choisis parmi les groupements méthyle,  
trifluorométhyle, éthyle, isopropyle, butyle, pentyle, fluoro, chloro, bromo,  
méthoxy, trifluorométhoxy, éthoxy, propyloxy, acétyloxy, acétyl, et cyano.

20 On entend par groupement A<sub>3</sub> des groupements hétéroaromatiques choisis  
parmi les groupements furanyle, thiophényle, pyrrolyle, imidazolyle, thiazolyle,  
oxazolyle, 1,2,3-triazolyle, 1,2,4-triazolyle, isoxazolyle, isothiazolyle, pyrazolyle,  
pyrazoltriazolyle, pyrazoloimidazolyle, pyrrolotriazolyle, pyrazolopyrimidyle,  
pyrazolopyridyle, pyridyle, pyrimidyle, benzoimidazolyle, benzoxazolyle,  
25 benzothiazolyle, indolyle, indolidinyle, isoindolyle, indazolyle, benzotriazolyle,  
quinolinyle, benzoimidazolyle, benzopyrimidyle, substitués éventuellement par  
1 à 3 radicaux définis par alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linéaire ou ramifié,  
(poly)hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxy, alcoxycarbonyle, halogène, amido,  
amino, hydroxy.

On entend par groupement  $A_4$ , un cycloalkyle en  $C_3$ - $C_7$ , un radical norbornanyle, portant éventuellement une double liaison et éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux définis par alkyle en  $C_1$ - $C_4$  linéaire ou ramifié, (poly)hydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , carboxy, alkoxycarbonyl, halogène, amido, amino, hydroxy.

5

On entend par groupement  $A_5$  un hétérocycle défini par dihydrofuranyle, tétrahydrofuranyle, butyrolact-one-yle, dihydrothiophényle, tétrahydrothiophényle, tétrahydrothiophén-one-yle, iminothiolane, dihydropyrrolyle, pyrrolidinyle, pyrrolidin-one-yle, imidazolidin-one-yle, imidazolidinethione-yle, oxazolidinyle, oxazolidin-one-yle, oxazolanethione, thiazolidinyle, isothiazol-one-yle, mercaptothiazolinyle, pyrazolidin-one-yle, iminothiolane, dioxolanyl, pentalactone, dioxanyle, dihydropyridinyle, pipéridinyle, pentalactame, morpholinyle, pyrazoli(di)nyle, pyrimi(di)nyl, pyrazinyle, pipérazinyle, et azépiny.

15

Parmi ces substituants,  $R_1$  représente de préférence un atome d'hydrogène ; un radical méthyle, éthyle, isopropyle, allyle, phényle, benzyle, fluorobenzyle, hydroxybenzyle difluorobenzyle, trifluorobenzyle, chlorobenzyle, bromobenzyle, méthoxybenzyle, diméthoxybenzyle, (trifluorométhoxy)benzyle, 3,4-méthylèndioxybenzyle, 6-chloropipéronyle, 4-méthylthiobenzyle, 4-méthylsulfonylbenzyle, 4-acétylaminobenzyle, 4-carboxybenzyle, 1-naphtométhyle, 2-naphtométhyl ; un groupement 2-hydroxéthyle, 2-méthoxyéthyle, ou 2-éthoxyéthyle.

20

De façon encore plus préférentielle,  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

25

Selon l'invention,  $R_2$  désigne de préférence un atome d'hydrogène, un groupement amino ; un groupement Z ; un groupement  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  ou  $A_5$  tels que définis précédemment, éventuellement séparés du soufre (en position 8) de

30

la fonction sulfonamide du composé de formule (I) par un groupement -NH, ou -Nalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-.

Parmi ces substituants, R<sub>2</sub> désigne de préférence un groupement Z ; un radical  
5 choisi dans le groupe **(G1)** constitué par un radical méthyle, trifluorométhyle, éthyle, 2-chloroéthyle, propyle, 3-chloropropyle, isopropyle, butyle, éthoxy, amino et diméthylamino.

De façon encore plus préférentielle, R<sub>2</sub> représente un radical méthyle, éthyle ou  
10 diméthylamino ; ou un groupement -D<sub>1</sub>, -E-D<sub>1</sub>, -NH-E-D<sub>1</sub>, dans lequel -E- représente un bras -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, q étant un nombre entier égal à 1 ou 2, et D<sub>1</sub> représente un groupement **D'** choisi parmi les groupements 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)-imidazolidinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-2-yl,  
15 N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-3-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-4-yl, pyridin-1-yl, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl et 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.

20 Selon l'invention, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, désignent de préférence un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement hydroxyle ou amino ; un groupement Z ; un groupement A<sub>1</sub>, A<sub>4</sub>, ou A<sub>5</sub> tels que définis précédemment ; un groupement A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> ou A<sub>5</sub> tels que définis précédemment et séparés du noyau phénolique de la formule (I) par un atome d'oxygène ou par un  
25 groupement -NH-, -Nalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-, -O(CO)-, -NH(CO)-, -Nalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)CO-, -NH[C=NH]-, -NH(CO)NH-, -NH(CO)Nalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-, -NH(CO)O-, -NHSO<sub>2</sub>-, -NHSO<sub>2</sub>NH-, ou -NHSO<sub>2</sub>Nalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-.

Parmi ces substituants, R<sub>3</sub> représente de préférence un atome d'hydrogène ou  
30 de chlore ; un groupement Z ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, 1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle ; un

radical hydroxy, méthoxy, acétoxy ; un radical amino, méthylamino, 2-hydroxyéthylamino ; un groupement  $-NH(CO)R_{12}$  dans lequel  $R_{12}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) constitué par les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, isopentyle, 5 néopentyle, hexyle ; cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclopentylméthyle, 3-cyclopentyl-propyle, cyclohexyle, 2-cyclohexyl-éthyle, norbornane-2-yl, vinyle, 1-méthylvinyle, 2-méthylvinyle, 2,2-diméthylvinyle, allyle, 3-butenyle ; phenyle, méthylphényle, diméthylphényle, 2,4,6-triméthylphényle, 4-éthylphényle, (trifluorométhyl)phényle, 10 hydroxyphényle, méthoxyphényle, éthoxyphényle, acétoxyphényle, (trifluorométhoxy)phényle, aminophényle, 4-diméthylaminophényle, fluorophényle, difluorophényle, fluoro(trifluorométhyl)phényle, chlorophényle, dichlorophényle, bromophényle, napht-1-yle, napht-2-yle, (2-méthoxy)napht-1-yl, benzyle, 4'-méthoxybenzyle, 2',5'-diméthoxybenzyle, 3',4'-diméthoxy- 15 benzyle, 4'-fluorobenzyle, 4'-chlorobenzyle, phénéthyle, 2-phénylvinyle, (1-naphtyl)méthyle, (2-naphtyl)méthyle ; tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, 5-méthyl-2-(trifluorométhyl)furan-3-yl, 2-méthyl-5-phénylfuran-3-yl, thiophène-2-yl, (thiophène-2-yl)méthyle, 3-chlorothiophène-2-yl, 2,5-dichlorothiophène-3-yl, benzothiophène-2-yl, 3-chlorobenzothiophène-2-yl, isoxazole-5-yl, 20 5-méthylisoxazole-3-yl, 3,5-diméthylisoxazole-4-yl, 1,3-diméthylpyrazole-5-yl, 1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 1-tertbutyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 3-tertbutyl-1-méthylpyrazole-5-yl, 4-bromo-1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, indole-3-ylcarboxyl, pyridinyl, chloropyridinyl, dichloropyridinyl, 5-(bromo)pyridin-3-yl, piperazin-2-yl, quinoxal-2-yl ; fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, 25 1,1,2,2-tétrafluoroéthyle, pentafluoroéthyle, heptafluoropropyle, 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutyle, nonafluorobutyle, chlorométhyle, chloroéthyle, 1,1-diméthyl-2-chloroéthyle, 1,2-dichloroéthyle, 1-chloropropyle, 3-chloropropyle, 4-chlorobutyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, phénoxyméthyle, (4-chlorophénoxy)méthyle, benzyloxyméthyle, 30 acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, 2-(2-carboxyéthoxy)éthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, méthoxycarbonyl,

éthoxycarbonyl, (méthoxycarbonyl)méthyle, 2-carboxyéthyle,  
 2-(méthoxycarbonyl)éthyle, 2-carboxycyclopropyle, 2-carboxycyclohexane ;  
 méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, néopentoxy,  
 hexyloxy, cyclopentyloxy, cyclohexyloxy, vinyloxy, allyloxy, propargyloxy,  
 5 chlorométhoxy, 1-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, 4-chlorobutoxy, phénoxy,  
 4-méthylphénoxy, 4-fluorophénoxy, 4-bromophénoxy, 4-chlorophénoxy,  
 4-méthoxyphénoxy, naphth-2-yloxy, benzyloxy ; amino, méthylamino,  
 éthylamino, propylamino, isopropylamino, butylamino, cyclohexylamino,  
 allylamino, 2-chloroéthylamino, 3-chloropropylamino, carboxyméthylamino,  
 10 phénylamino, fluorophénylamino, (trifluorométhyl)phénylamino,  
 chlorophénylamino, bromophénylamino, 4-acétylphénylamino,  
 méthoxyphénylamino, (trifluorométhoxy)phénylamino, naphth-1-ylamino,  
 benzylamino, phénéthylamino, pyrid-3-ylamino, diméthylamino, 1-pyrrolidinyle, et  
 4-morpholinyle ; ou un groupement  $\text{-NHSO}_2\text{R}_{13}$ , dans lequel  $\text{R}_{13}$  représente un  
 15 des radicaux listés dans le groupe (**G1**) tel que défini ci-dessus.

De façon encore plus préférentielle,  $\text{R}_3$  représente un atome d'hydrogène ; un  
 groupement  $\text{-O-E-D}_2$ ,  $\text{-NH-E-D}_2$ ,  $\text{-CH}_2\text{O-E-D}_2$ ,  $\text{-CH}_2\text{NH-E-D}_2$ ,  
 $\text{-CH}_2\text{NH(CO)-D}_2$ ,  $\text{-NH(CO)-D}_2$ ,  $\text{-NH(CO)-E-D}_2$ ,  $\text{-NH(CO)O-E-D}_2$ ,  
 20  $\text{-NH(CO)NH-E-D}_2$ , ou  $\text{-NH(SO}_2\text{)-E-D}_2$ , dans lesquels -E- a la même  
 signification que celle indiquée ci-dessus et  $\text{D}_2$  représente un groupement **D'** tel  
 que défini précédemment ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle,  
 hydroxy, méthoxy, amino, ou méthylamino ; un groupement  $\text{-NH(CO)R}_{14}$  dans  
 lequel  $\text{R}_{14}$  est choisi dans le groupe (**G3**) constitué par les radicaux méthyle,  
 25 éthyle, propyle, allyle, phenyle, tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, thiophène-2-yl,  
 pyridinyle, piperazin-2-yl, fluorométhyle, chlorométhyle, 2-chloroéthyle,  
 méthoxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxycarbonyl,  
 2-carboxyéthyle, méthoxy, éthoxy, propoxy, allyloxy, 2-chloroéthoxy,  
 2-méthoxyéthoxy, amino, éthylamino, allylamino, 2-chloroéthylamino,  
 30 pyridylamino, diméthylamino, 1-pyrrolidinyle, et 4-morpholinyle ; ou un

groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino.

Parmi ces substituants,  $R_4$  représente de préférence un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement Z ; un radical méthyle, éthyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, aminométhyle, ou méthylaminométhyle ; un groupement hydroxy, méthoxy, acétoxy, amino, méthylamino, N-pipéridino, ou N-morpholino ; un groupement  $-NH(CO)R_{15}$  dans lequel  $R_{15}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) défini ci-dessus ; ou un groupement  $-NH(SO_2)R_{16}$  dans lequel  $R_{16}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G1) défini ci-dessus.

De façon encore plus préférentielle,  $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement  $-O-E-D_3$ ,  $-NH-E-D_3$ ,  $-CH_2O-E-D_3$ ,  $-CH_2NH-E-D_3$ ,  $-CH_2NH(CO)-D_3$ ,  $-NH(CO)-D_3$ ,  $-NH(CO)-E-D_3$ ,  $-NH(CO)O-E-D_3$ ,  $-NH(CO)NH-E-D_3$ ,  $-NH(SO_2)-E-D_3$ , dans lesquels -E- a la même signification que celle indiquée ci-dessus, et  $D_3$  représente un groupement D' tel que défini ci-dessus ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, hydroxy, méthoxy, amino, ou méthylamino ; un groupement  $-NH(CO)R_{17}$  dans lequel  $R_{17}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G3) défini ci-dessus ; ou un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino.

Selon l'invention,  $R_5$  est de préférence choisi parmi un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupement Z ; un groupement  $A_1$ ,  $A_4$ , ou  $A_5$  tels que définis précédemment ; un groupement  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  ou  $A_5$  tels que définis précédemment et séparés du noyau phénolique des composés de formule (I) par un atome d'oxygène, de soufre, ou par un groupement  $-NH-$ ,  $-Nalkyl(C_1-C_3)-$ ,  $-NH(CO)-$ ,  $-Nalkyl(C_1-C_3)(CO)-$ ,  $-NH[C=NH]-$ ,  $-NH(CO)NH-$ ,  $-NH(CO)Nalkyl(C_1-C_3)-$ , ou  $-NH(CO)O-$ .



Parmi ces substituants,  $R_5$  représente de préférence un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor, ou de brome ; un groupement Z ; un radical méthyle, trifluorométhyle, allyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, 1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle, méthoxy, acétoxy, ou méthylamino ; un  
 5 groupement  $-NH(CO)R_{18}$  dans lequel  $R_{18}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) défini ci-dessus ; ou un groupement  $-NHSO_2R_{19}$  dans lequel  $R_{19}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G1) défini ci-dessus.

De façon encore plus préférentielle,  $R_5$  représente un atome d'hydrogène, de  
 10 chlore, ou de fluor ; un groupement  $-O-E-D_4$ ,  $-NH-E-D_4$ ,  $-CH_2O-E-D_4$ ,  $-CH_2NH-E-D_4$ ,  $-CH_2NH(CO)-D_4$ ,  $-NH(CO)-D_4$ ,  $-NH(CO)-E-D_4$ ,  $-NH(CO)O-E-D_4$ ,  $-NH(CO)NH-E-D_4$ ,  $-NH(SO_2)-E-D_4$ , dans lequel  $-E-$  a la même signification que celle indiquée ci-dessus, et  $D_4$  représente un groupement D' tel que défini ci-dessus ; un groupement méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, méthoxy,  
 15 méthylamino ; un groupement  $-NH(CO)R_{20}$  dans lequel  $R_{20}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G3) défini ci-dessus ; ou un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino.

Selon l'invention, Y est de préférence choisi parmi un atome d'hydrogène, de  
 20 chlore, de fluor ou de brome ; un groupement méthoxy, éthoxy, propoxy, benzyloxy, ou phénoxy ; ou un groupement  $-OCH_2CH_2OCH_3$ ,  $-OCH_2CH_2OCH_3$ ,  $-OCH_2CH_2N(CH_3)_2$ ,  $-OCH_2(CO)OH$ ,  $-OCH_2(CO)OCH_3$ ,  $-OCH_2(CO)OC_2H_5$ ,  $-SCH_2CH_2CO_2H$ , ou  $-NHSO_2CH_3$ .

25 De façon encore plus préférentielle, Y est choisi parmi un atome d'hydrogène, ou de chlore ; un groupement méthoxy,  $-OCH_2(CO)OH$ , ou  $-OCH_2(CO)OCH_3$ .

Parmi les groupements D, on peut citer à titre d'exemple les groupements imidazolinium, thiazolinium, oxazolinium, pyrrolinium, 1,2,3-triazolinium,  
 30 1,2,4-triazolinium, isoxazolinium, ixothiazolinium, imidazolidinium, thiazolidinium, pyrazolinium, pyrazolidinium, oxazolidinium, pyrazoltriazolinium,

pyrazoloimidazolinium, pyrrolotriazolinium, pyrazolopyrimidinium,  
 pyrazolopyridinium, pyridinium, pyrimidinium, pyrazinium, triazinium,  
 benzoimidazolinium, benzoxazolinium, benzothiazolinium, indolinium,  
 indolidinium, isoindolinium, indazolinium, benzotriazolinium, quinolinium,  
 5 tétrahydroquinolinium, benzoimidazolidinium, benzopyrimidinium, tétra-  
 alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium, polyhydroxyltétra-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium,  
 dialkylpipéridinium, dialkylpyrrolidinium, dialkylmorpholinium,  
 dialkylthiomorpholinium, dialkylpipérazinium, azépinium, et  
 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octanium.

10

De façon encore plus préférentielle, D représente un groupement  
 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)imidazolidinium-1-yl,  
 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-2-yl,  
 N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-3-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl)  
 15 pyridin-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-4-yl,  
 pyridin-1-yl, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl,  
 thiazolinium-3-yl ou 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.

Parmi les composés de formule (I), on préfère particulièrement ceux dans  
 20 lesquels :

- i) - R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ;
- R<sub>2</sub> représente un groupement -D<sub>1</sub>, -E-D<sub>1</sub>, ou -NH-E-D<sub>1</sub>, tels que définis ci-dessus ; un radical méthyle, éthyle ou diméthylamino ;
- 25 - R<sub>3</sub> représente un radical hydroxy, amino, ou méthylamino ; un groupement -NH(CO)R<sub>21</sub> dans lesquels R<sub>21</sub> représente un radical choisi dans le groupe (G4) constitué par les radicaux méthyle, méthoxyméthyle, 2-carboxyéthyle, méthoxy, amino, éthylamino, 1-pyrrolidinyle ; méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, et diméthylaminosulfonylamino ; un groupement
- 30 -O-E-D<sub>2</sub>, -NH-E-D<sub>2</sub>, -NH(CO)-D<sub>2</sub>, -NH(CO)-E-D<sub>2</sub>, -NH(CO)O-E-D<sub>2</sub>, -NH(CO)NH-E-D<sub>2</sub>, ou -NH(SO<sub>2</sub>)-E-D<sub>2</sub> tels que définis ci-dessus ;

- $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; ou un groupement méthyle ;
  - $R_5$  représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor ; ou un groupement méthyle ;
  - 5 -  $Y$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; ou un groupement méthoxy, ou  $-OCH_2(CO)OCH_3$  ; étant entendu qu'au moins un des groupements  $R_2$  et  $R_3$  contient un groupement  $Z$  ;
- ii) -  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ;
- 10 -  $R_2$  représente un groupement  $-D_1$ ,  $-E-D_1$ ,  $-NH-E-D_1$ , tels que définis ci-dessus ; ou un radical méthyle, éthyle ou diméthylamino ;
  - $R_3$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
  - $R_4$  représente un groupement hydroxy, amino, méthylamino, ou  $-NH(CO)R_{22}$  dans lesquels  $R_{22}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G4) défini ci-dessus ; un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino ; ou un groupement
  - 15  $-O-E-D_3$ ,  $-NH-E-D_3$ ,  $-NH(CO)-D_3$ ,  $-NH(CO)-E-D_3$ ,  $-NH(CO)O-E-D_3$ ,  $-NH(CO)NH-E-D_3$ , ou  $-NH(SO_2)-E_3-D_3$ , tels que définis ci-dessus ;
  - $R_5$  représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor, ou un groupement méthyle, méthoxy, ou méthylamino ;
  - 20 -  $Y$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un groupement méthoxy, ou  $-OCH_2(CO)OCH_3$  ; étant entendu qu'au moins un des groupements  $R_2$  et  $R_4$  contient un groupement  $Z$  ;
- iii) -  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ;
- 25 -  $R_2$  représente un groupement  $-D_1$ ,  $-E-D_1$ ,  $-NH-E-D_1$ , tels que définis ci-dessus ; ou un radical méthyle, éthyle ou diméthylamino ;
  - $R_3$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
  - $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore, un radical méthyle, méthoxy, ou méthylamino ;
  - 30

- $R_5$  représente un groupement méthylamino, ou  $-NH(CO)R_{23}$  dans lequel  $R_{23}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G4) défini ci-dessus ; un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino ; ou un groupement  $-O-E-D_4$ ,  $-NH-E-D_4$ ,  $-NH(CO)-D_4$ ,  $-NH(CO)-E-D_4$ ,  $-NH(CO)O-E-D_4$ ,  $-NH(CO)NH-E-D_4$ , ou  $-NH(SO_2)-E-D_4$ , tels que définis ci-dessus ;
  - Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; ou un groupement méthoxy, ou  $-OCH_2(CO)OCH_3$  ; étant entendu qu'au moins un des groupements  $R_2$  et  $R_5$  contient un groupement Z ;
- iv)-  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ;
- $R_2$  représente un groupement  $-D_1$ ,  $-E-D_1$ ,  $-NH-E-D_1$ , tels que définis précédemment ;
  - $R_3$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
  - $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un radical méthyle ;
  - $R_5$  représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor ; ou un radical méthyle ;
  - Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un groupement méthoxy, ou  $-OCH_2(CO)OCH_3$ .

20

Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-amino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylsulfamoyl)-

- propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 5 - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-5-chloro-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 10 - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 15 - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 20 - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 25 - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 30 - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-6-méthoxy-phényl-carbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-6-amino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 5 - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 10 - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 15 - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 20 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 25 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 30 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;

- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 5    - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 10   - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 15   - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 20   - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 25   - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 30   - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-

- pyridinium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
  - 5 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
  - 10 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-phénylsulfamoyle)-propyl]-1,4-diméthyl-
  - 15 pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-phénylsulfamoyle)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-amino-phénylsulfamoyle)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 20 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylsulfamoyle)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylsulfamoyle)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 25 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-5-chloro-phénylsulfamoyle)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 30 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylsulfamoyle)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;



- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 5 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 10 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 15 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 20 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-6-amino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 30 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylsulfamoyl)-

- propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.

- 15 Les composés de formule (I) conforme à l'invention peuvent être préparés selon des méthodes bien connues de l'état de la technique et décrites par exemple dans les demandes de brevet ou brevets JP59046645, JP 59039859, JP02072150, JP62108859, DE4238233, EP567172, DE2906526, DE2156480.
- 20 Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formules (I) conformes à l'invention à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
- 25 L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) conforme à l'invention et au moins une base d'oxydation

Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

5

La nature de la ou des bases d'oxydation pouvant être utilisées dans la composition tinctoriale conforme à l'invention n'est pas critique. Elles sont de préférence choisies parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les  
10 paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-chloro  
15 paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  
20 paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl  
25 paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs  
30 sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl  
5 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la  
15 N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre  
20 d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec  
25 un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

- 5 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

- Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demande de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, 15 la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5- 20 diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7- 25 diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

30

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le

5 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl

10 pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le

15 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, les compositions tinctoriales renfermant une ou plusieurs

20 paraphénylènediamines et/ou une ou plusieurs bases d'oxydation hétérocycliques sont particulièrement préférées.

La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus

25 préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en plus du ou des composés de formule (I) ci-dessus, un ou plusieurs coupleurs additionnels pouvant être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique

30 en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les

coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène,  
10 le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le  
20 cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation et coupleurs additionnels) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

25 Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en  $C_1$ - $C_4$ , tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de  
30 glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol,

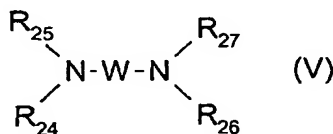
ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; R<sub>24</sub>, R<sub>25</sub>, R<sub>26</sub> et R<sub>27</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.



Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

- 5 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs  
10 mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs,  
15 des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention  
20 ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute  
25 autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
30 cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases, les laccases, les tyrosinases et les oxydo-réductases parmi lesquelles on peut en particulier mentionner les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

- 5 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 10 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être
- 15 équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

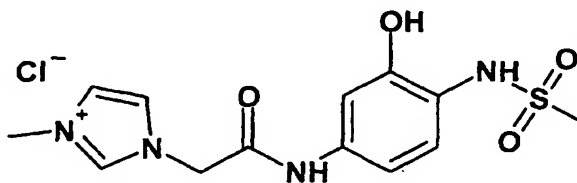
20

25

30

## EXEMPLE DE PREPARATION

**EXEMPLE DE PREPARATION 1 : Synthèse du chlorure d 3-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium.**



**a) Préparation du chlorhydrate de N-(4-amino-2-hydroxy-phényl)-méthanesulfonamide**

10

12 g de N-(2-Hydroxy-4-nitro-phényl)-méthanesulfonamide (51 mmoles, préparé selon *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 269) dans 800 ml de méthanol ont été réduits sous hydrogène (18 bars) à une température de 40-44°C en 6 heures, en utilisant 2 g de palladium sur charbon (à 5%, 50% humide) comme catalyseur.

15

La solution filtrée a été versée sur 10 ml d'une solution méthanolique d'acide chlorhydrique (5,8 moles/l), puis concentrée à sec. La poudre obtenue a été lavée deux fois à l'éther diisopropylique et séchée sous vide jusqu'à poids constant pour donner 11,4 g de chlorhydrate de N-(4-amino-2-hydroxy-phényl)-méthanesulfonamide sous la forme d'une poudre beige avec un rendement de 92%.

20

**b) Préparation du 2-chloro-N-(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-phényl)-acétamide**

25

A une suspension de 5,5 g de chlorhydrate de N-(4-amino-2-hydroxy-phényl)-méthanesulfonamide (23 mmole) obtenu ci-dessus à l'étape précédente et de 4,6 g de carbonate de calcium (46 mmoles) dans 150 ml de dioxane, sous

agitation et sous atmosphère inerte, a été ajouté goutte à goutte 1,85 ml de chlorure de chloroacétyle. Le milieu réactionnel a été agité à 40°C pendant 5 heures, refroidi à 15°C, filtré sur verre fritté et les sels minéraux ont été rincés deux fois au dioxane. Les phases organiques combinées ont été concentrées, reprises dans 10 ml de dioxane et versées sur de l'eau glacée. Le précipité formé a été essoré, puis repris dans du méthanol. La suspension obtenue a été filtrée sur célite et concentrée à sec. La poudre obtenue a été lavée au dichlorométhane et séchée sous vide jusqu'à poids constant pour donner 3,4 g de 2-chloro-N-(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-phényl)-acétamide sous la forme d'une poudre beige avec un rendement de 53%.

c) Préparation du chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

Une solution de 2-chloro-N-(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-phényl)-acétamide (2 g, 7,1 mmoles) obtenu ci-dessus à l'étape précédente, et de N-méthyl-imidazole (0,6 ml, 7,1 mmoles) dans 40 ml de dioxane a été chauffée au reflux pendant 8 heures. Le précipité formé a été essoré, lavé deux fois au dioxane et séché sous vide jusqu'à poids constant pour donner 1,97 g de chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium sous la forme d'une poudre beige fondant à 205°C, avec un rendement de 77%. L'analyse en spectroscopie de masse cation :  $m/z = 325$  du produit obtenu était conforme à celle du produit attendu.

25

30

## EXEMPLES DE TEINTURE

EXEMPLES DE TEINTURE 1 à 4 EN MILIEU ALCALIN

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1	2	3	4
Chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium (composé de formule (I))	1,087	1,087	1,087	1,087
Paraphénylènediamine (base d'oxydation)	0,324	-	-	-
4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, 2HCl (base d'oxydation)	-	0,639	-	-
Pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, 2HCl (base d'oxydation)	-	-	0,666	-
N,N-bis hydroxyéthyl paraphénylènediamine, 2HCl (base d'oxydation)	-	-	-	0,882
Support de teinture commun n°1	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

(\*) Support de teinture commun n° 1 :

- |    |  |      |   |
|----|--|------|---|
| 10 | - Alcool benzylique  | 2,0  | g |
|    | - Polyéthylène glycol à 6 moles d'oxyde d'éthylène   | 3,0  | g |
|    | - Ethanol à 96°  | 20,0 | g |
|    | - Alkyl (C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> ) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.), tamponnée par du citrate d'ammonium, |      |   |
| 15 | vendu sous la dénomination ORAMIX CG 110 ® par la société SEPPIC   | 6,0  | g |
|    | - Ammoniaque à 20% de NH <sub>3</sub>  | 10,0 | g |

- Métabisulfite de sodium à 35% de matière active 0,228 g
- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique 1,1 g

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

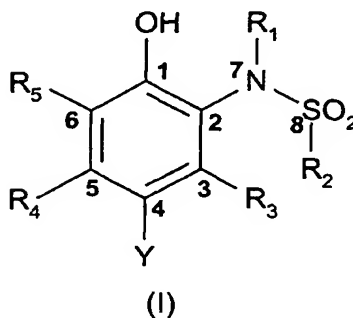
Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
1	$10 \pm 0,2$	Châtain cendré
2	$10 \pm 0,2$	Blond foncé légèrement violacé
3	$10 \pm 0,2$	Châtain violine irisé
4	$10 \pm 0,2$	Bleu

## REVENDICATIONS

1. Composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



5

dans laquelle :

- $R_1$  représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical  $R_1$  ne comportant pas de liaisons peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso ;
- $R_2$  représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles



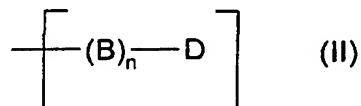
conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $\text{SO}_2$ , et dont les atomes carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaisons peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso ;

•  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $\text{SO}_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaisons peroxydes ni de radicaux diazo, nitro et nitroso ; et étant entendu que  $\text{R}_5$  ne peut représenter un radical hydroxyle, thio ou amino ; et étant entendu que les radicaux  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  ne peuvent être reliés au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison  $-\text{NH}-\text{NH}-$  ;

• Y représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement  $-\text{OR}_6$ ,  $-\text{SR}_6$  ou  $-\text{NH}-\text{SO}_2\text{R}_6$  dans lesquels  $\text{R}_6$  représente un radical alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 6 chaînons), éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe : halogène, hydroxy, alcoxy en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ , amino, aminoalkyl en  $\text{C}_1-\text{C}_4$  ; un radical phényle, éventuellement substitué par un ou deux radicaux choisis dans le groupe alkyl en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ ,

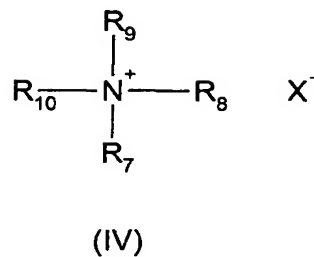
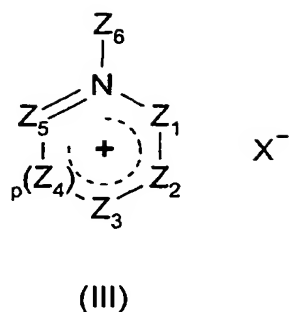
trifluorométhyle, carboxy, alcoxycarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halogène, hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino, aminoalkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical benzyle ;

- 5 • Z représente un groupement cationique représenté par la formule (II) suivante:



dans laquelle :

- 10 - B représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques, et dont un ou plusieurs
- 15 atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un radical SO<sub>2</sub> ; et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou par un ou plusieurs groupements Z ; à l'exclusion des liaisons peroxyde et des radicaux diazo,
- 20 nitro et nitroso ;
- D est choisi parmi les groupements de formules (III) et (IV) suivantes :



dans lesquelles :

- 5        - le radical B est relié au groupement D par l'un quelconque des atomes du radical D ;
- n et p peuvent, indépendamment l'un de l'autre, prendre la valeur 0 ou 1.

- lorsque n=0, alors le groupement (IV) peut être relié au composé de

10        formule (I) directement par l'azote de l'ammonium quaternaire, à la place du radical R<sub>10</sub>.

- Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>, et Z<sub>4</sub>, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'oxygène ; un atome de soufre ; un atome d'azote substitué ou non

15        substitué par un radical R<sub>11</sub> ; un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R<sub>11</sub>, identiques ou différents ;

- Z<sub>5</sub> représente un atome d'azote ; un atome de carbone substitué ou non substitué par un radical R<sub>11</sub> ;

20        - Z<sub>6</sub> peut prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessous pour le radical R<sub>11</sub> ; étant entendu que Z<sub>6</sub> est différent d'un atome d'hydrogène ;

les radicaux  $Z_1$  ou  $Z_5$  peuvent, en outre, former avec  $Z_6$  un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{11}$ , identiques ou différents ;

- 5 -  $R_{11}$  représente un atome d'hydrogène ; un groupement  $Z$  ; un radical comportant de 1 à 10 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles pouvant alors éventuellement conduire à des groupes aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone  
10 peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre, ou par un groupe  $SO_2$ , et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaisons peroxydes ni de radicaux diazo, nitro et nitroso ;

- 15 deux des radicaux adjacents  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$  et  $Z_5$  peuvent en outre former un cycle comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par :

- 20 - un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{11}$ , identiques ou différents,  
- un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical  $R_{11}$  ;  
- un atome d'oxygène ;  
- un atome de soufre ;

- 25 -  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ , et  $R_{10}$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour le radical  $R_{11}$  ;

- les radicaux  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$  peuvent également former, deux à deux avec l'atome d'azote quaternaire auquel ils sont rattachés, un ou plusieurs  
30 cycles saturés comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par :

- un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{11}$  identiques ou différents,
  - un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical  $R_{11}$  ;
  - un atome d'oxygène ;
  - 5 - un atome de soufre ;
- X<sup>-</sup> représente un anion organique ou minéral ;

10 étant entendu qu'au moins un des groupements  $R_1$  à  $R_5$  représente un groupement Z.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que  $R_1$  désigne un atome d'hydrogène, un radical Z ; ou un groupement  $A_1$  constitué par un radical alkyle en  $C_1$ - $C_8$ , linéaire ou ramifié, pouvant porter une ou deux doubles liaisons

15 ou une triple liaison, être substitué ou non substitué par un groupement choisi parmi un groupement  $A_2$ ,  $A_4$ , ou  $A_5$  tels que définis ci-après, être substitué ou non substitué par un ou deux groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements N-alkyl( $C_1$ - $C_3$ )amino, N-alkyl( $C_1$ - $C_3$ )-N-alkyl( $C_1$ - $C_3$ )amino, alkoxy( $C_1$ - $C_6$ ), oxo, alcoxycarbonyle, acyloxy, amide, acylamino, uréyle, sulfoxy,

20 sulfonyle, sulfonamido, sulfonylamino, bromo, cyano, carboxy, et être substitué ou non substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, fluoro ou chloro :  $A_2$  constitué par un groupement aromatique de type phényle ou naphthyle, pouvant être substitué ou non substitué par un à trois groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle,

25 isopropyle, butyle, pentyle, fluoro, chloro, bromo, méthoxy, trifluorométhoxy, éthoxy, propyloxy, acétyloxy, acétyle, et cyano ;  $A_3$  constitué par des groupements hétéroaromatiques choisis parmi les groupements furanyle, thiophényle, pyrrolyle, imidazolyle, thiazolyle, oxazolyle, 1,2,3-triazolyle, 1,2,4-triazolyle, isoxazolyle, isothiazolyle, pyrazolyle, pyrazolotriazolyle,

30 pyrazoloimidazolyle, pyrrolotriazolyle, pyrazolopyrimidyle, pyrazolopyridyle, pyridyle, pyrimidyle, benzoimidazolyle, benzoxazolyle, benzothiazolyle, indolyle,

indolidinyle, isoindolyle, indazolyle, benzotriazolyle, quinolinyle, benzoimidazolyle, benzopyrimidyle, substitués éventuellement par 1 à 3 radicaux définis par alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linéaire ou ramifié, (poly)hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxy, alkoxy-carbonyle, halogène, amido, amino, hydroxy ; A<sub>4</sub> constitué par un cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, un radical norbornanyle, portant éventuellement une double liaison et éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux définis par alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linéaire ou ramifié, (poly)hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxy, alkoxy-carbonyle, halogène, amido, amino, hydroxy ; ou A<sub>5</sub> constitué par un hétérocycle défini par dihydrofuranyle, tétrahydrofuranyle, butyrolact-one-yle, dihydrothiophényle, tétrahydrothiophényle, tétrahydrothiophén-one-yle, iminothiolane, dihydropyrrolyle, pyrrolidinyle, pyrrolidin-one-yle, imidazolidin-one-yle, imidazolidinthione-yle, oxazolidinyle, oxazolidin-one-yle, oxazolanethione, thiazolidinyle, isothiazol-one-yle, mercaptothiazolinyle, pyrazolidin-one-yle, iminothiolane, dioxolanyle, pentalactone, dioxanyle, dihydropyridinyle, pipéridinyle, pentalactame, morpholinyle, pyrazoli(di)nyle, pyrimi(di)nyl, pyrazinyle, pipérazinyle, et azépiny.

3. Composés selon la revendication 2, caractérisés par le fait que R<sub>1</sub> représente de préférence un atome d'hydrogène ; un radical méthyle, éthyle, isopropyle, allyle, phényle, benzyle, fluorobenzyle, hydroxybenzyle difluorobenzyle, trifluorobenzyle, chlorobenzyle, bromobenzyle, méthoxybenzyle, diméthoxybenzyle, (trifluorométhoxy)benzyle, 3,4-méthylèndioxybenzyle, 6-chloropipéronyle, 4-méthylthiobenzyle, 4-méthylsulfonylbenzyle, 4-acétylaminobenzyle, 4-carboxybenzyle, 1-naphtométhyle, 2-naphtométhyl ; un groupement 2-hydroxéthyle, 2-méthoxyéthyle, ou 2-éthoxyéthyle.

4. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement amino ; un groupement Z ; un groupement A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> ou A<sub>5</sub> tels que définis à la revendication 2, éventuellement séparés du soufre (en position 8) de la

fonction sulfonamide du composé de formule (I) par un groupement -NH, ou -Nalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-.

- 5 5. Composés selon la revendication 4, caractérisés par le fait que R<sub>2</sub> désigne un groupement Z ; un radical choisi dans le groupe (G1) constitué par un radical méthyle, trifluorométhyle, éthyle, 2-chloroéthyle, propyle, 3-chloropropyle, isopropyle, butyle, éthoxy, amino et diméthylamino.
- 10 6. Composés selon la revendication 5, caractérisés par le fait que R<sub>2</sub> représente un radical méthyle, éthyle ou diméthylamino ; ou un groupement -D<sub>1</sub>, -E-D<sub>1</sub>, -NH-E-D<sub>1</sub>, dans lequel -E- représente un bras -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, q étant un nombre entier égal à 1 ou 2, et D<sub>1</sub> représente un groupement D' choisi parmi les groupements 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)-imidazolidinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-2-yl, 15 N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-3-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-4-yl, pyridin-1-yl, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl et 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.
- 20 7. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement hydroxyle ou amino ; un groupement Z ; un groupement A<sub>1</sub>, A<sub>4</sub>, ou A<sub>5</sub> tels que définis à la revendication 2 ; un groupement A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> ou A<sub>5</sub> tels que définis à la revendication 2 et 25 séparés du noyau phénolique de la formule (I) par un atome d'oxygène ou par un groupement -NH-, -Nalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-, -O(CO)-, -NH(CO)-, -Nalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)CO-, -NH[C=NH]-, -NH(CO)NH-, -NH(CO)Nalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-, -NH(CO)O-, -NHSO<sub>2</sub>-, -NHSO<sub>2</sub>NH-, ou -NHSO<sub>2</sub>Nalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-.
- 30 8. Composés selon la revendication 7, caractérisés par le fait que R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement Z ; un radical méthyle,

hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, 1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle ; un radical hydroxy, méthoxy, acétoxy ; un radical amino, méthylamino, 2-hydroxyéthylamino ; un groupement  $-NH(CO)R_{12}$  dans lequel  $R_{12}$  représente un des radicaux listés dans le groupe **(G2)** constitué par les

5 radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, isopentyle, néopentyle, hexyle ; cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclopentylméthyle, 3-cyclopentyl-propyle, cyclohexyle, 2-cyclohexyl-éthyle, norbornane-2-yl, vinyle, 1-méthylvinyle, 2-méthylvinyle, 2,2-diméthylvinyle, allyle, 3-butenyle ; phenyle, méthylphényle, diméthylphényle,

10 2,4,6-triméthylphényle, 4-éthylphényle, (trifluorométhyl)phényle, hydroxyphényle, méthoxyphényle, éthoxyphényle, acétoxyphényle, (trifluorométhoxy)phényle, aminophényle, 4-diméthylaminophényle, fluorophényle, difluorophényle, fluoro(trifluorométhyl)phényle, chlorophényle, dichlorophényle, bromophényle, napht-1-yle, napht-2-yle, (2-méthoxy)napht-

15 1-yl, benzyle, 4'-méthoxybenzyle, 2',5'-diméthoxybenzyle, 3',4'-diméthoxybenzyle, 4'-fluorobenzyle, 4'-chlorobenzyle, phénéthyle, 2-phénylvinyle, (1-naphtyl)méthyle, (2-naphtyl)méthyle ; tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, 5-méthyl-2-(trifluorométhyl)furan-3-yl, 2-méthyl-5-phénylfuran-3-yl, thiophène-2-yl, (thiophène-2-yl)méthyle, 3-chlorothiophène-2-yl, 2,5-dichlorothiophène-

20 3-yl, benzothiophène-2-yl, 3-chlorobenzothiophène-2-yl, isoxazole-5-yl, 5-méthylisoxazole-3-yl, 3,5-diméthylisoxazole-4-yl, 1,3-diméthylpyrazole-5-yl, 1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 1-tertbutyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 3-tertbutyl-1-méthylpyrazole-5-yl, 4-bromo-1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, indole-3-ylcarboxyl, pyridinyl, chloropyridinyl, dichloropyridinyl, 5-(bromo)pyridin-3-yl,

25 piperazin-2-yl, quinoxal-2-yl ; fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, 1,1,2,2-tétrafluoroéthyle, pentafluoroéthyle, heptafluoropropyle, 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutyle, nonafluorobutyle, chlorométhyle, chloroéthyle, 1,1-diméthyl-2-chloroéthyle, 1,2-dichloroéthyle, 1-chloropropyle, 3-chloropropyle, 4-chlorobutyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle,

30 phénoxyméthyle, (4-chlorophénoxy)méthyle, benzyloxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle,



2-(2-carboxyéthoxy)éthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, méthoxycarbonyl, éthoxycarbonyl, (méthoxycarbonyl)méthyle, 2-carboxyéthyle, 2-(méthoxycarbonyl)éthyle, 2-carboxycyclopropyle, 2-carboxycyclohexane ; méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, néopentoxy, 5 hexyloxy, cyclopentyloxy, cyclohexyloxy, vinyloxy, allyloxy, propargyloxy, chlorométhoxy, 1-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, 4-chlorobutoxy, phénoxy, 4-méthylphénoxy, 4-fluorophénoxy, 4-bromophénoxy, 4-chlorophénoxy, 4-méthoxyphénoxy, naphth-2-yloxy, benzyloxy ; amino, méthylamino, éthylamino, propylamino, isopropylamino, butylamino, cyclohexylamino, 10 allylamino, 2-chloroéthylamino, 3-chloropropylamino, carboxyméthylamino, phénylamino, fluorophénylamino, (trifluorométhyl)phénylamino, chlorophénylamino, bromophénylamino, 4-acétylphénylamino, méthoxyphénylamino, (trifluorométhoxy)phénylamino, naphth-1-ylamino, benzylamino, phénéthylamino, pyrid-3-ylamino, diméthylamino, 1-pyrrolidinyle, et 15 4-morpholinyle ; ou un groupement  $\text{-NHSO}_2\text{R}_{13}$ , dans lequel  $\text{R}_{13}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G1) tel que défini à la revendication 5.

9. Composés selon la revendication 8, caractérisés par le fait que  $\text{R}_3$  représente un atome d'hydrogène ; un groupement  $\text{-O-E-D}_2$ ,  $\text{-NH-E-D}_2$ ,  $\text{-CH}_2\text{O-E-D}_2$ , 20  $\text{-CH}_2\text{NH-E-D}_2$ ,  $\text{-CH}_2\text{NH(CO)-D}_2$ ,  $\text{-NH(CO)-D}_2$ ,  $\text{-NH(CO)-E-D}_2$ ,  $\text{-NH(CO)O-E-D}_2$ ,  $\text{-NH(CO)NH-E-D}_2$ , ou  $\text{-NH(SO}_2\text{)-E-D}_2$ , dans lesquels  $\text{-E-}$  a la même signification que celle indiquée à la revendication 6 et  $\text{D}_2$  représente un groupement  $\text{D}'$  tel que défini à la revendication 6 ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, hydroxy, méthoxy, amino, ou méthylamino ; un 25 groupement  $\text{-NH(CO)R}_{14}$  dans lequel  $\text{R}_{14}$  est choisi dans le groupe (G3) constitué par les radicaux méthyle, éthyle, propyle, allyle, phenyle, tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, thiophène-2-yl, pyridinyle, piperazin-2-yl, fluorométhyle, chlorométhyle, 2-chloroéthyle, méthoxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxycarbonyl, 2-carboxyéthyle, méthoxy, éthoxy, 30 propoxy, allyloxy, 2-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, amino, éthylamino, allylamino, 2-chloroéthylamino, pyridylamino, diméthylamino, 1-pyrrolidinyle, et

4-morpholinyle ; ou un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino.

10. Composés selon la revendication 7, caractérisés par le fait que  $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement Z ; un radical méthyle, éthyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, aminométhyle, ou méthylaminométhyle ; un groupement hydroxy, méthoxy, acétoxy, amino, méthylamino, N-pipéridino, ou N-morpholino ; un groupement  $-NH(CO)R_{15}$  dans lequel  $R_{15}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) tel que défini à la revendication 8 ; ou un groupement  $-NHSO_2R_{16}$  dans lequel  $R_{16}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G1) tel que défini à la revendication 5.

11. Composés selon la revendication 10, caractérisés par le fait que  $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement  $-O-E-D_3$ ,  $-NH-E-D_3$ ,  $-CH_2O-E-D_3$ ,  $-CH_2NH-E-D_3$ ,  $-CH_2NH(CO)-D_3$ ,  $-NH(CO)-D_3$ ,  $-NH(CO)-E-D_3$ ,  $-NH(CO)O-E-D_3$ ,  $-NH(CO)NH-E-D_3$ ,  $-NH(SO_2)-E-D_3$ , dans lesquels -E- a la même signification que celle indiquée à la revendication 6, et  $D_3$  représente un groupement  $D'$  tel que défini à la revendication 6 ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, hydroxy, méthoxy, amino, ou méthylamino ; un groupement  $-NH(CO)R_{17}$  dans lequel  $R_{17}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G3) défini à la revendication 9 ; ou un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino.

12. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que  $R_5$  est choisi parmi un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupement Z ; un groupement  $A_1$ ,  $A_4$ , ou  $A_5$  tels que définis à la revendication 2 ; un groupement  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  ou  $A_5$  tels que définis à la revendication 2 et séparés du noyau phénolique des composés de formule (I) par un atome d'oxygène, de soufre, ou par un groupement  $-NH-$ ,  $-Nalkyl(C_1-C_3)-$ ,

-NH(CO)-, -Nalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)(CO)-, -NH[C=NH]-, -NH(CO)NH-,  
 -NH(CO)Nalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-, ou -NH(CO)O-.

13. Composés selon la revendication 12, caractérisés par le fait que représente  
 5 un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor, ou de brome ; un groupement Z ; un  
 radical méthyle, trifluorométhyle, allyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle,  
 1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle, méthoxy, acétoxy, ou  
 méthylamino ; un groupement -NH(CO)R<sub>18</sub> dans lequel R<sub>18</sub> représente un des  
 radicaux listés dans le groupe (G2) défini à la revendication 8 ; ou un  
 10 groupement -NHSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> dans lequel R<sub>19</sub> représente un des radicaux listés dans  
 le groupe (G1) défini à la revendication 5.

14. Composés selon la revendication 13, caractérisés par le fait que R<sub>5</sub>  
 représente un atome d'hydrogène, de chlore, ou de fluor ; un groupement  
 15 -O-E-D<sub>4</sub>, -NH-E-D<sub>4</sub>, -CH<sub>2</sub>O-E-D<sub>4</sub>, -CH<sub>2</sub>NH-E-D<sub>4</sub>, -CH<sub>2</sub>NH(CO)-D<sub>4</sub>,  
 -NH(CO)-D<sub>4</sub>, -NH(CO)-E-D<sub>4</sub>, -NH(CO)O-E-D<sub>4</sub>, -NH(CO)NH-E-D<sub>4</sub>,  
 -NH(SO<sub>2</sub>)-E-D<sub>4</sub>, dans lequel -E- a la même signification que celle indiquée à  
 la revendication 6, et D<sub>4</sub> représente un groupement D' tel que défini à la  
 revendication 6 ; un groupement méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle,  
 20 méthoxy, méthylamino ; un groupement -NH(CO)R<sub>20</sub> dans lequel R<sub>20</sub> représente  
 un des radicaux listés dans le groupe (G3) défini à la revendication 9 ; ou un  
 groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou  
 diméthylaminosulfonylamino.

25 15. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
 caractérisés par le fait que Y est choisi parmi un atome d'hydrogène, de chlore,  
 de fluor ou de brome ; un groupement méthoxy, éthoxy, propoxy, benzyloxy, ou  
 phénoxy ; ou un groupement -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>,  
 -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -OCH<sub>2</sub>(CO)OH, -OCH<sub>2</sub>(CO)OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>(CO)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
 30 -SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, ou -NHSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

16. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que D est choisi parmi les groupements imidazolinium, thiazolinium, oxazolinium, pyrrolinium, 1,2,3-triazolinium, 1,2,4-triazolinium, isoxazolinium, ixothiazolinium, imidazolidinium, thiazolidinium, pyrazolinium, pyrazolidinium, oxazolidinium, pyrazoltriazolinium, pyrazoloimidazolinium, pyrrolotriazolinium, pyrazolopyrimidinium, pyrazolopyridinium, pyridinium, pyrimidinium, pyrazinium, triazinium, benzoimidazolinium, benzoxazolinium, benzothiazolinium, indolinium, indolidinium, isoindolinium, indazolinium, benzotriazolinium, quinolinium, tétrahydroquinolinium, benzoimidazolidinium, benzopyrimidinium, tétra-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium, polyhydroxyltétra-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium, dialkylpipéridinium, dialkylpyrrolidinium, dialkylmorpholinium, dialkylthiomorpholinium, dialkylpipérazinium, azépinium, et 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octanium.
17. Composés selon la revendication 16, caractérisés par le fait que D représente un groupement 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)-imidazolidinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-2-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-3-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-4-yl, pyridin-1-yl, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl, thiazolinium-3-yl ou 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.
18. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi ceux dans lesquels :
- i) - R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ;
- R<sub>2</sub> représente un groupement -D<sub>1</sub>, -E-D<sub>1</sub>, ou -NH-E-D<sub>1</sub>, tels que définis ci-dessus ; un radical méthyle, éthyle ou diméthylamino ;
- R<sub>3</sub> représente un radical hydroxy, amino, ou méthylamino ; un groupement -NH(CO)R<sub>21</sub> dans lesquels R<sub>21</sub> représente un radical choisi dans le groupe (G4) constitué par les radicaux méthyle, méthoxyméthyle, 2-carboxyéthyle,

- méthoxy, amino, éthylamino, 1-pyrrolidinyle ; méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, et diméthylaminosulfonylamino ; un groupement -O-E-D<sub>2</sub>, -NH-E-D<sub>2</sub>, -NH(CO)-D<sub>2</sub>, -NH(CO)-E-D<sub>2</sub>, -NH(CO)O-E-D<sub>2</sub>, -NH(CO)NH-E-D<sub>2</sub>, ou -NH(SO<sub>2</sub>)-E-D<sub>2</sub> tels que définis ci-dessus ;
- 5 - R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; ou un groupement méthyle ;
- R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor ; ou un groupement méthyle ;
- 10 - Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; ou un groupement méthoxy, ou -OCH<sub>2</sub>(CO)OCH<sub>3</sub> ; étant entendu qu'au moins un des groupements R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> contient un groupement Z ;
- ii) - R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ;
- R<sub>2</sub> représente un groupement -D<sub>1</sub>, -E-D<sub>1</sub>, -NH-E-D<sub>1</sub>, tels que définis ci-dessus ; ou un radical méthyle, éthyle ou diméthylamino ;
- 15 - R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- R<sub>4</sub> représente un groupement hydroxy, amino, méthylamino, ou -NH(CO)R<sub>22</sub> dans lesquels R<sub>22</sub> représente un des radicaux listés dans le groupe (G4) défini ci-dessus ; un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino ; ou un groupement
- 20 -O-E-D<sub>3</sub>, -NH-E-D<sub>3</sub>, -NH(CO)-D<sub>3</sub>, -NH(CO)-E-D<sub>3</sub>, -NH(CO)O-E-D<sub>3</sub>, -NH(CO)NH-E-D<sub>3</sub>, ou -NH(SO<sub>2</sub>)-E<sub>3</sub>-D<sub>3</sub>, tels que définis ci-dessus ;
- R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor, ou un groupement méthyle, méthoxy, ou méthylamino ;
- 25 - Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un groupement méthoxy, ou -OCH<sub>2</sub>(CO)OCH<sub>3</sub> ; étant entendu qu'au moins un des groupements R<sub>2</sub> et R<sub>4</sub> contient un groupement Z ;
- iii) - R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ;
- 30 - R<sub>2</sub> représente un groupement -D<sub>1</sub>, -E-D<sub>1</sub>, -NH-E-D<sub>1</sub>, tels que définis ci-dessus ; ou un radical méthyle, éthyle ou diméthylamino ;

- R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
  - R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène ou de chlore, un radical méthyle, méthoxy, ou méthylamino ;
  - R<sub>5</sub> représente un groupement méthylamino, ou -NH(CO)R<sub>23</sub> dans lequel  
5 R<sub>23</sub> représente un des radicaux listés dans le groupe (G4) défini ci-dessus ;  
un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou  
diméthylaminosulfonylamino ; ou un groupement -O-E-D<sub>4</sub>, -NH-E-D<sub>4</sub>, -  
NH(CO)-D<sub>4</sub>, -NH(CO)-E-D<sub>4</sub>, -NH(CO)O-E-D<sub>4</sub>, -NH(CO)NH-E-D<sub>4</sub>, ou  
-NH(SO<sub>2</sub>)-E-D<sub>4</sub>, tels que définis ci-dessus ;
  - 10 - Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; ou un groupement  
méthoxy, ou -OCH<sub>2</sub>(CO)OCH<sub>3</sub> ; étant entendu qu'au moins un des  
groupements R<sub>2</sub> et R<sub>5</sub> contient un groupement Z ;
- iv)- R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ;
- 15 - R<sub>2</sub> représente un groupement -D<sub>1</sub>, -E-D<sub>1</sub>, -NH-E-D<sub>1</sub>, tels que définis  
précédemment ;
  - R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
  - R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un radical méthyle ;
  - R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor ; ou un radical  
20 méthyle ;
  - Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un groupement  
méthoxy, ou -OCH<sub>2</sub>(CO)OCH<sub>3</sub>.
19. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
25 caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-  
1-ium ;
  - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-  
imidazol-1-ium ;
  - 30 - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-amino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-  
imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 5 - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-5-chloro-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-  
10 imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 15 - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-5-chloro-phényl-  
20 carbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-  
30 propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phényl-

- sulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-6-méthoxy-phényl-carbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-6-méthoxy-phényl-carbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 5 - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-6-amino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 10 - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 15 - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 20 - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[3-(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 25 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 30 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-phénylcarbamoyl)-



- méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 5 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 10 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 15 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 20 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 25 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 30 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;

- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- 5 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- 10 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- 15 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-phénylsulfamoyle)-propyle]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-phénylsulfamoyle)-propyle]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 20 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-amino-phénylsulfamoyle)-propyle]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylsulfamoyle)-propyle]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylsulfamoyle)-propyle]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 30 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-5-chloro-phénylsulfamoyle)-propyle]-1,4-diméthyl-

- pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-
  - 5 diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 10 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-
  - 15 diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 20 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthanesulfonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 25 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-benzènesulfonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-6-amino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 30 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;

- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 5 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 10 - le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylsulfamoyl)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 15 et leurs sels d'addition avec un acide.

20. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

21. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 20, à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

25

22. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une base d'oxydation, et
- 30 - au moins un coupleur choisi parmi les composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 20.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5

24. Composition selon la revendication 22 ou 23, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

15

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 22 à 25, caractérisée par le fait qu'elle renferme en plus du ou des composés de formule (I) ci-dessus, un ou plusieurs coupleurs additionnels choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide, et/ou un ou plusieurs colorants directs.

20

27. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs additionnels représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25

28. Composition selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

30

29. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 22 à 28, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté  
5 juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé par le fait que l'agent oxydant  
10 est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, et les enzymes.

31. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition  
15 tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 22 à 28 et un second compartiment renferme une composition oxydante.



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>C07D 233/60, 233/56, 213/20, 295/08, 295/14, A61K 7/13</b>	<b>A3</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/42971</b>	(43) Date de publication internationale: 27 juillet 2000 (27.07.00)
--	-----------	---	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00142

(22) Date de dépôt international: 21 janvier 2000 (21.01.00)

(30) Données relatives à la priorité:  
99/00640 21 janvier 1999 (21.01.99) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL  
[FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): VIDAL, Laurent  
[FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris (FR). SAUNIER,  
Jean-Baptiste [FR/FR]; 19, rue Brézin, F-75014 Paris (FR).(74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'OREAL - DPI, 6, rue  
Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD,  
SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS,  
MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE,  
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

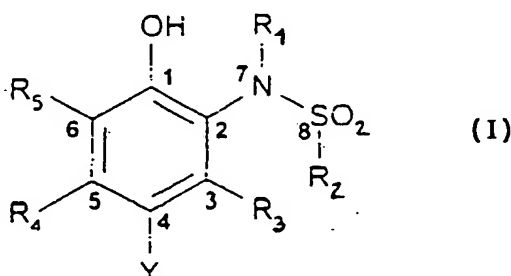
Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:  
28 septembre 2000 (28.09.00)

(54) Title: NOVEL CATIONIC 2-SULPHONYLAMINOPHENOLS, THEIR USE AS COUPLERS FOR OXIDATION DYEING, COMPOSITIONS CONTAINING THEM AND DYEING METHODS

(54) Titre: NOUVEAUX 2-SULFONYLAMINOPHENOLS CATIONIQUES, LEUR UTILISATION A TITRE DE COUPLEUR POUR LA TEINTURE D'OXYDATION, COMPOSITIONS LES COMPRENANT, ET PROCÉDES DE TEINTURE



## (57) Abstract

The invention concerns novel cationic 2-sulphonylaminophenols of formula (I) comprising at least a cationic, their use as coupler for oxidation dyeing of keratin fibres and in particular human keratin fibres such as hair, dyeing compositions containing them combined with at least an oxidation base, and oxidation dyeing methods using them.

## (57) Abrégé

L'invention a pour objet de nouveaux 2-sulfonylaminophénols cationiques de formule (I) comportant au moins un groupement cationique, leur utilisation à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, les compositions de teinture d'oxydation les contenant en association avec au moins une base d'oxydation, et les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/00142

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D233/60 C07D233/56 C07D213/20 C07D295/08 C07D295/14  
A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 541 999 A (BRISTOL-MYERS CO) 7 September 1984 (1984-09-07) page 12, scheme A and page 27, lines 28-34 ---	1-10; 12-15
A	FR 2 196 997 A (HENKEL & CIE GMBH) 22 March 1974 (1974-03-22) the whole document ---	1, 20-30
A	US 4 975 092 A (A.C. CHAN ET AL) 4 December 1990 (1990-12-04) the whole document --- -/--	1, 20-30

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2000

Date of mailing of the international search report

12/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Amsterdam, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/00142

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE CHEMABS 'Online!            CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,            OHIO, US;            STN, CAPLUS accession no. 1994:178093,            XP002140690            abstract; RN 153555-40-9            -&amp; CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 14,            4 April 1994 (1994-04-04)            Columbus, Ohio, US;            abstract no. 178093s,            XP002141029            abstract            &amp; JP 05 150392 A (KONISHIROKU PHOTO IND)</p> <p>-----</p>	1
A	<p>FR 2 586 913 A (L'OREAL)            13 March 1987 (1987-03-13)            cited in the application            claims</p> <p>-----</p>	31

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00142

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2541999 A	07-09-1984	US 4540581 A	10-09-1985
		AU 570671 B	24-03-1988
		AU 2524084 A	06-09-1984
		BE 899069 A	03-09-1984
		CA 1235662 A	26-04-1988
		CA 1235705 C	26-04-1988
		CH 659067 A	31-12-1986
		DE 3407861 A	06-09-1984
		DK 140684 A	05-09-1984
		GB 2135883 A,B	12-09-1984
		SE 460761 B	20-11-1989
		SE 8401181 A	05-09-1984
		ZA 8401485 A	31-10-1984
		US 4574129 A	04-03-1986
FR 2196997 A	22-03-1974	AR 201288 A	28-02-1975
		AT 323330 B	10-07-1975
		AU 5939373 A	20-02-1975
		BE 803712 A	18-02-1974
		DE 2241015 A	28-02-1974
		GB 1394146 A	14-05-1975
		IT 1048134 B	20-11-1980
		NL 7310581 A	25-02-1974
		US 3909190 A	30-09-1975
		ZA 7305717 A	24-04-1974
US 4975092 A	04-12-1990	CA 1338674 A	22-10-1996
FR 2586913 A	13-03-1987	BE 905402 A	09-03-1987
		CH 669110 A	28-02-1989
		DE 3630849 A	19-03-1987
		ES 2001946 A	01-07-1988
		GB 2180215 A,B	25-03-1987
		IT 1195156 B	12-10-1988
		NL 8602284 A	01-04-1987
		US 4823985 A	25-04-1989

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No  
PCT/FR 00/00142

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07D233/60 C07D233/56 C07D213/20 C07D295/08 C07D295/14  
A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 541 999 A (BRISTOL-MYERS CO) 7 septembre 1984 (1984-09-07) page 12, schéma A et page 27, lignes 28-34 ----	1-10, 12-15
A	FR 2 196 997 A (HENKEL & CIE GMBH) 22 mars 1974 (1974-03-22) le document en entier ----	1,20-30
A	US 4 975 092 A (A.C. CHAN ET AL) 4 décembre 1990 (1990-12-04) le document en entier ----- -/-	1,20-30

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/07/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Amsterdam, L

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: Je Internationale No  
PCT/FR 00/00142

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE CHEMABS 'en ligne!            CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,            OHIO, US;            STN, CAPLUS accession no. 1994:178093,            XP002140690            abstract; RN 153555-40-9            -&amp; CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 14,            4 avril 1994 (1994-04-04)            Columbus, Ohio, US;            abstract no. 178093s,            XP002141029            abrégé            &amp; JP 05 150392 A (KONISHIROKU PHOTO IND)</p> <p>----</p>	1
A	<p>FR 2 586 913 A (L'OREAL)            13 mars 1987 (1987-03-13)            cité dans la demande            revendications</p> <p>-----</p>	31

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De la Je Internationale No

PCT/FR 00/00142

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2541999 A	07-09-1984	US 4540581 A	10-09-1985
		AU 570671 B	24-03-1988
		AU 2524084 A	06-09-1984
		BE 899069 A	03-09-1984
		CA 1235662 A	26-04-1988
		CA 1235705 C	26-04-1988
		CH 659067 A	31-12-1986
		DE 3407861 A	06-09-1984
		DK 140684 A	05-09-1984
		GB 2135883 A, B	12-09-1984
		SE 460761 B	20-11-1989
		SE 8401181 A	05-09-1984
		ZA 8401485 A	31-10-1984
		US 4574129 A	04-03-1986
FR 2196997 A	22-03-1974	AR 201288 A	28-02-1975
		AT 323330 B	10-07-1975
		AU 5939373 A	20-02-1975
		BE 803712 A	18-02-1974
		DE 2241015 A	28-02-1974
		GB 1394146 A	14-05-1975
		IT 1048134 B	20-11-1980
		NL 7310581 A	25-02-1974
		US 3909190 A	30-09-1975
		ZA 7305717 A	24-04-1974
US 4975092 A	04-12-1990	CA 1338674 A	22-10-1996
FR 2586913 A	13-03-1987	BE 905402 A	09-03-1987
		CH 669110 A	28-02-1989
		DE 3630849 A	19-03-1987
		ES 2001946 A	01-07-1988
		GB 2180215 A, B	25-03-1987
		IT 1195156 B	12-10-1988
		NL 8602284 A	01-04-1987
		US 4823985 A	25-04-1989